

dungen gefunden^[1, 6], deren Entstehung darauf zurückzuführen ist, daß sowohl 1-Buten als auch 3-Hexen isomatisieren und danach in die Metathese einbezogen werden. (Zur Molekulargewichtsverteilung siehe^[7].)

Die oxidierten Katalysatoren sind diamagnetisch, die reduzierten paramagnetisch. Tabelle 2 und Abbildung 1 zeigen Resultate von Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der EPR.

Tabelle 2. Magnetische Daten der reduzierten Katalysatoren.

| $[\text{Mo}] \times 10^3$ [g-Atom/g Kat.] | Ti Mo | Spins Mo | g-Wert |
|----------------------------------------------|----------|-------------|--------|
| 0.9 | 0 | 0.44 | 1.928 |
| 0.8 | 3.3 | 0.45 | 1.935 |

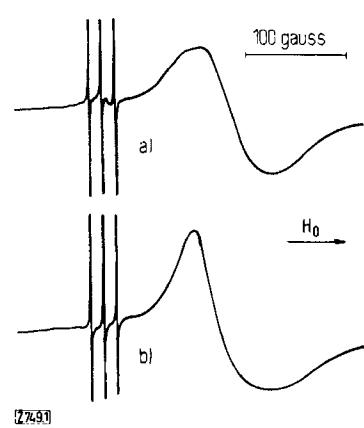
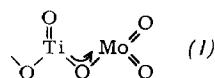


Abb. 1. EPR-Signale von reduzierten Katalysatoren. a) Ti/Mo = 0; b) Ti/Mo = 3.3 (Triplet-Signal: Fremy-Salz).

Die magnetischen Daten zeigen, daß das Titan keinen Beitrag zum Paramagnetismus der Proben leistet, d. h., daß es in einer diamagnetischen Form, vermutlich als Ti(IV), vorliegt. Die Auswertung der magnetischen Suszeptibilität ergibt 0.44 bzw. 0.45 ungepaarte Elektronen pro Molybdän-Atom bei den beiden untersuchten Katalysatoren (Tabelle 2). Die plausibelste Interpretation dieser Ergebnisse ist die Annahme, daß etwa 50% des Molydäns (welches nach der Oxidation als MoO₃ vorliegt) durch die CO-Behandlung zu Mo(V) reduziert wird. Andererseits weisen die Unterschiede in Linienform und g-Wert der EPR-Signale darauf hin, daß die Umgebung des Mo-Ions sich ändert, wenn Titan zugesetzt wird. Dies sowie der ausgeprägte synergistische Effekt des Titans führen dazu, für die aktive Spezies im reduzierten, „bimetallischen“ Katalysator eine Ti(IV)-Mo(V)-Verbindung, wahrscheinlich mit Sauerstoffbrücke, anzunehmen, z. B. (1).



Der stark saure Charakter von MoO₃ ist bekannt; es löst sich leicht in verdünnter Lauge, während TiO₂ nur schlecht in konzentrierter Lauge löslich ist^[8]. Es darf daher angenommen werden, daß TiO₂ auch gegenüber der Mo(V)-Spezies noch als Elektronendonator wirkt. Beide Modifizierungen – sowohl die Reduktion Mo(VI) → Mo(V) als

auch eine solche Verbindungsbildung – würden somit die Elektronendichte am Mo vergrößern. Berücksichtigt man, daß nicht die eigentliche Metathese zwischen zwei am Mo-Zentrum koordinierten Olefinmolekülen, sondern vielmehr die Desorption der Olefine der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist^[4], so erklärt sich die Erhöhung der Reaktivität zwangsläufig als Begünstigung der Desorption: die Erhöhung der Elektronendichte am Mo-Zentrum schwächt die koordinative Bindung des Olefins^[9].

Eingegangen am 20. Oktober 1972, ergänzt am 15. November 1972

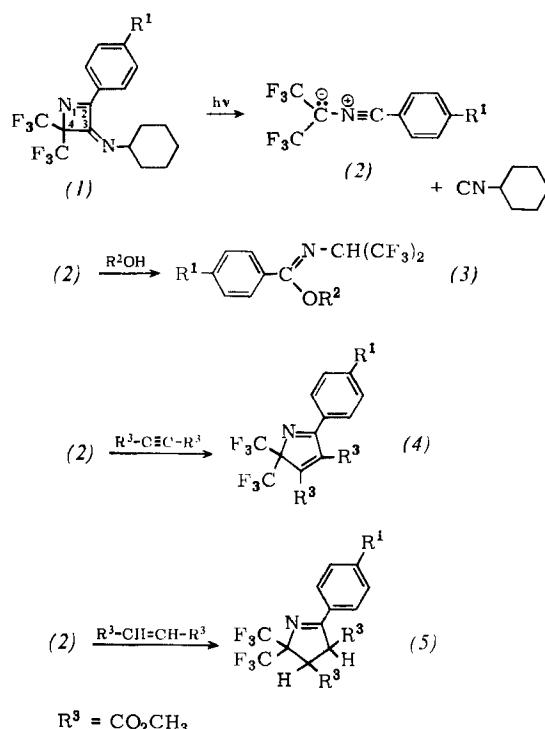
[Z 749]

- [1] R. L. Banks u. G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 3, 170 (1963).
- [2] G. C. Bailey, Catal. Rev. 3, 37 (1969).
- [3] R. L. Banks, Top. Current Chem. 25, 39 (1972).
- [4] N. Calderon, Accounts Chem. Res. 5, 127 (1972).
- [5] R. L. Banks u. R. B. Regier, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 10, 46 (1971).
- [6] C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman u. L. Turner, J. Catal. 7, 269 (1967).
- [7] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, noch unveröffentlicht.
- [8] Siehe z. B. F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1966. 2. Aufl.; Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [9] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 105 (1971).

Die 1,3-Dipolare Cycloreversion von 1-Azetinen^[**]

Von Klaus Burger, Willy Thenn und Evi Müller^[†]

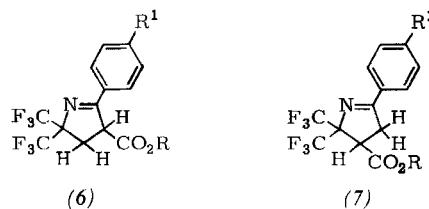
Die [3 + 1]-Cycloaddition von Nitril-yliden^[11], die durch Thermolyse aus 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen^[2] erhalten werden, an Isocyanide führt zu 1-Azetinenen (1)^[3, 4]. Diese Reaktion ist photochemisch reversibel.



[†] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. W. Thenn und stud. chem. E. Müller
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

Bei mehrstündiger Belichtung von (1) in benzolischer Lösung mit einer Quarzlampe (Hanovia 450 Watt) erfolgt Cycloeliminierung von Isocyanid. Die dabei entstehenden Nitril-ylide (2) können mit Alkoholen als *N*-(Hexafluorisopropyl)-benzimidäureester (3), mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als 2*H*-Pyrrole (4) und mit Maleinsäure- oder Fumarsäure-dimethylester als 1-Pyrroline (5) abgefangen werden (Tabelle 1).



Verwendet man Acrylsäureester als Dipolarophil, so entstehen mit (2) die Isomeren (6) und (7). Tabelle 2 gibt die NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisse wieder. Die Werte sind mit den früher bei der Thermolyse und Photolyse von 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen in Gegenwart von Acrylsäureestern gefundenen^[1] vergleichbar.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (3), (4) und (5).

| Verb. | R ¹ | R ² | Fp [°C] Kp [°C/Torr] | Ausb. [%] | t [Std.] [a] | IR [cm ⁻¹] |
|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|--------------|-----------------|------------------------|
| (3a) | H | CH ₃ | 78/12 | 40 | 21 | 1655[b] |
| (3b) | CH ₃ | CH ₃ | 44/0.2 | 35 | 24 | 1655[b] |
| (3c) | Cl | CH ₃ | 35/0.1 | 40 | 21 | 1655[b] |
| (3d) | F | CH ₃ | 79/12 | 33 | 30 | 1655[b] |
| (3e) | H | C ₂ H ₅ | 86/12 | 44 | 20 | 1660[b] |
| (3f) | Cl | C ₂ H ₅ | 41/0.1 | 43 | 25.5 | 1655[b] |
| (4a) | H | — | 97 | 25 | 41 | 1730, 1715, 1615[c] |
| (4b) | CH ₃ | — | 58 | 23 | 24 | 1740, 1725, 1625[c] |
| (5a) | H | — | 75 | 35 | 26.5 | 1730, 1615[c] |
| (5b) | CH ₃ | — | 92 | 40 | 25 | 1735, 1615[c] |

[a] t = Belichtungszeit.

[b] Aufnahmen als Film,

[c] in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Gleiche Reaktionsprodukte und nahezu übereinstimmende Isomerenverhältnisse sprechen für das Durchlaufen der gleichen Zwischenstufe bei der Photolyse von 1-Azetinen (1) und bei der Thermolyse sowie der Photolyse von 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen.

Tabelle 2. Isomerenverhältnisse bei der Reaktion von (2) mit Acrylsäureestern.

| (6) + (7) | R ¹ | R | (6):(7) |
|-----------|-----------------|-------------------------------|---------|
| (a) | H | CH ₃ | 58:42 |
| (b) | CH ₃ | CH ₃ | 63:37 |
| (c) | Cl | CH ₃ | 56:44 |
| (d) | H | C ₂ H ₅ | 57:43 |
| (e) | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 65:35 |
| (f) | Cl | C ₂ H ₅ | 63:37 |

Die Reaktionsprodukte schließen eine elektrocyclische Ringöffnung (Bruch der Bindung zwischen C-3 und C-4), wie sie für Cyclobutenone gefunden wurde^[5], aus. Eine

Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 und anschließender Zerfall in Nitril-ylid und Isocyanid sollte – besäße die Zwischenstufe längere Lebensdauer – mit Alkohol andere Absangprodukte sowie andere Isomerenverhältnisse bei der Addition geben. Damit wird ein simultaner oder nahezu synchroner Bindungsbruch zwischen C-2 und C-3 sowie C-3 und C-4 wahrscheinlich, was nach der Klassifizierung von Woodward und Hoffmann^[6] einer cheletropen [3+1]-Cycloeliminierung entspricht.

N-(Hexafluorisopropyl)-*p*-chlorbenzimidäure-äthylester (3f)

7.9 g (20 mmol) 2-(*p*-Chlorphenyl)-3-cyclohexylimino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetin^[4] und 50 ml wasserfreies Äthanol werden in 250 ml wasserfreiem Benzol 25.5 Std. mit einer Quarzlampe (Hanovia 450 Watt) bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols, des Lösungsmittels und des entstandenen Cyclohexylisocyanids wird zweimal über eine kleine Kolonne fraktioniert; Ausbeute 2.8 g (43%) (3f).

Eingegangen am 9. November 1972 [Z 750]

[1] Nitril-ylide siehe K. Burger u. J. Fehn, Chem. Ber., 105, 3814 (1972).

[2] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber., 104, 1826 (1971).

[3] K. Burger u. J. Fehn, Angew. Chem. 84, 35 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 47 (1972).

[4] K. Burger, J. Fehn u. E. Müller, Chem. Ber., 106 (1973), im Druck.

[5] J. E. Baldwin u. M. C. McDaniel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6118 (1968).

[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

Kristallstruktur der Allendifcarbonsäure^[**]

Von Leslie Leiserowitz und Franz Nader^[*]

Das Interesse an der Stereochemie und den chemischen Reaktionen von Kumulen ließ eine systematische Röntgen-Strukturuntersuchung dieser Klasse von Verbindungen wünschenswert erscheinen. Bekannt ist nur die Röntgen-Strukturuntersuchung des Tetraphenyl-hexapentaens^[1], die wegen der zweidimensionalen Daten keine Rückschlüsse auf strukturelle Parameter zuläßt. Dagegen sind mehrere Elektronenbeugungsuntersuchungen des Allens^[2] sowie des Butatriens^[3] unternommen worden.

Wir haben zunächst die Struktur eines Derivates des einfachsten Vertreters dieser Verbindungsklasse, des Allens, untersucht. Die Allendifcarbonsäure (Glutinsäure) bot sich wegen ihrer einfachen Darstellungsweise^[4] sowie wegen der zu erwartenden relativ geringen thermischen Molekülschwingungen an.

[*] Dr. L. Leiserowitz und Dr. F. Nader (Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk) [**]
Department of Structural Chemistry
Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Gegenwärtige Anschrift:
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld

[***] Kumelene, 1. Mitteilung.

[****] In Äthanol oder Wasser tritt bei Raumtemperatur partielle Decarboxylierung (vermutlich unter Dimerisierung) ein. Man erhält Kristalle der Raumgruppe P 2₁/c. Aus d_{exp} = 1.38 g · cm⁻³ berechnet sich das Molgewicht zu ca. 172. Bei -15 °C unterbleibt diese Reaktion, und man kann auch aus Äthanol Einkristalle der Allendifcarbonsäure erhalten.